

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213015

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 07-036314

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.01.1995

(72)Inventor : IWAKOSHI YASUNOBU  
SEKAI KOUJI

## (54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive active material capable of decreasing self discharging and increasing cycle performance of a lithium secondary battery.

CONSTITUTION: A lithium-containing composite oxide having layer crystal structure and represented by  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  ( $0.8 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.01 \leq a \leq 0.99$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.99$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.3$ ,  $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ , and M is at least one element selected from the group comprising Al, V, Mn, Fe, Cu, and Zn.) is used as a positive active material for a lithium secondary battery.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213015

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/58

10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-36314

(22) 出願日

平成7年(1995)1月31日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 岩越 康申

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 世界 孝二

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池の自己放電特性やサイクル特性を向上させることができる正極活物質を得る。

【構成】 層状結晶構造を有し、かつ次式



( $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、

$0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、

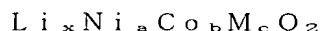
$0.8 \leq a + b + c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、

Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元

素)で表されるリチウム含有複合酸化物をリチウム二次電池用正極活物質とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状結晶構造を有し、次式



( $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 層状結晶構造が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造である請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用し、正極活物質として請求項1又は2記載の正極活物質を使用したリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウム含有複合酸化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、各種電子機器において、高出力、高エネルギー密度を達成できる充放電可能なポータブル電源として注目されており、活発に研究が進められている。

【0003】リチウム二次電池は、負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用するものであり、その負極材料としては、一般に、リチウム(リチウムイオンを含む)を可逆的にドーブ、脱ドーブできる導電性高分子もしくは層状化合物(炭素材料、金属酸化物等)、金属リチウム又はリチウム合金が使用されている。

【0004】一方、正極を形成する正極活物質としては、スピネル類縁結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や層構造を有する $\text{Li}_x\text{MeO}_2$ ( $\text{Me}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ ) (特公昭63-59507号公報)などのリチウムをドーブ、脱ドーブすることができる遷移金属とリチウムとの複合酸化物が使用されている。

【0005】このようなリチウム二次電池において、自己放電特性や構造安定性等の保存特性や電池のサイクル特性は、電極活物質や電解液に依存しているため、これらの特性の改善のためには、電極活物質や電解液の改良が不可欠となっている。そこで、従来よりこれらについて、種々の提案がなされている。

【0006】例えば、正極活物質に関しては、上述の層構造を有する $\text{Li}_x\text{MeO}_2$ ( $\text{Me}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )は、リチウムを脱離させると4.0V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 以上の電位を示すことや、リチウムの挿入脱離量が大いことから、非水電解液リチウム二次電池用の正極活物質として有用な酸化物となっているが、電極電位が高いため、電解液の分解や副反応が引き起こされやすいので、

自己放電や安全性上の問題点を有している。そこで、これまでに $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のCo元素の一部をAl、In、Sn、W、Mn、Ta、Ti、Nb等の異種金属で置換する試みがなされている。より具体的には、特開昭63-121258号公報には $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{D}_w\text{O}_2$ (Aはアルカリ金属で $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、Bは遷移金属で $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、CはAl、In又はSnで $0.001 \leq z \leq 0.10$ 、DはA以外のアルカリ金属; B以外の遷移金属; IIa族元素; 又はAl、In、Sn、C、N及びOを除くIIb~VIb族の第2~6周期の元素で $0.001 \leq w \leq 0.10$ )が提案されており、また、特開平3-201368号公報には、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ( $0.85 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ 、MはW、Mn、Ta、Ti及びNbから選ばれる少なくとも一種)が提案されている。

【0007】また、リチウムとコバルトを含有する複合酸化物中のコバルトを、より安価なニッケルに代えることについても研究されており、例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ( $0 \leq y \leq 1$ ) (J. Power. Sources, 43-44, 595(1993))、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  (J. Electrochem. Soc., 140, 1862(1993))等が提案されている。また、ニッケルをマンガンに置換した $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) (Solid State Ionics, 57, 311(1992))等も提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウムとニッケルを含有する複合酸化物中のニッケルの一部を異種金属で置換するという従来の異種金属固溶による正極活物質の改良によっては、正極活物質の特性を十分に向上させることができず、放電容量の低下や活物質の微粉化が問題となっている。したがって、それらは実用化されるには至っていない。

【0009】本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、リチウム二次電池の自己放電特性や構造安定性等の保存特性や電池のサイクル特性を向上させることのできる正極活物質を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの少なくとも一部を特定の元素で置換することにより上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】即ち、本発明は、層状結晶構造を有し、次式



( $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、

Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0012】また、このような正極活物質を正極に使用し、負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用したリチウム二次電池を提供する。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の正極活物質は、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの一部をAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素で置換したものであり、 $Li_xNi_aCo_bM_cO_2$ であらわされるものである。ここで、xは、0.8~1.2の範囲の数値をとり、好ましくは1である。aは、b及びcに対して大きくする程、安価なニッケルの割合を多くすることができるので、製造コストを低下させる点からは好ましいが、ニッケルの割合が多くなりすぎると自己放電特性やサイクル特性が低下するので、aを0.01~0.99範囲とし、bを0.01~0.99、cを0.01~0.3、 $a+b+c$ を0.8~1.2とする。このcが小さすぎると本発明の効果をj

【0015】また、このリチウム含有複合酸化物は層状の結晶構造を有するものとする。好ましくは、 $Li_xCoO_2$ と類似の $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するものとする。これにより、リチウムを可逆的にドーブ、脱ドーブできる正極活物質とすることができる。

【0016】このようなリチウム含有複合酸化物の製造方法については特に制限はないが、例えば、各金属のモル比が所定の値となるように原料の金属塩を混合し、その混合物を焼成することにより得ることができる。

【0017】本発明のリチウム含有複合酸化物は、従来のLi含有複合酸化物と同様に正極活物質として使用することができる。例えば、公知の導電剤や結着剤と混合し、成形することによりリチウム二次電池の正極として有用なものとなる。この場合、本発明のリチウム含有複合酸化物は、非水電解液リチウム二次電池、全固体リチウム二次電池等のいずれのタイプのリチウム電池の正極活物質としても使用することができる。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、上述の本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として使用したものであり、それ以外の構成は従来のリチウム二次電池と同様にすることができる。

【0019】即ち、負極活物質としてはリチウム又はリチウム化合物を使用する。従って、負極はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料、金属リチウム又はリチウム合金を使用して構成する。このような負極の構成材料のうちリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト

類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーなどを使用することができる。また、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-インジウム合金等を使用することができる。また、このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0020】また、リチウム二次電池に非水電解液を使用する場合にその非水電解液としては、従来の非水系リチウム二次電池に使用されている非水電解液と同様のものを使用することができる。すなわち、非水電解液の非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、又はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に $LiPF_6$ や $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0022】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0023】

【作用】本発明の正極活物質は、 $Li_xNi_aCo_bM_cO_2$

( $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.8 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される。このリチウム含有複合酸化物は、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの少なくとも一部を、Al、V、Mn、Fe、Cu又はZnという特定の元素で置換したものである。また、異種金属固溶による結晶構造の安定化により、自己放電が顕著に抑制され、サイクル特性が向上したものの

となる。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【0025】実施例1

正極活物質を合成するために、市販の特級試薬の硝酸リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コバルトと水酸化アルミニウムを、 $Li: Ni: Co: Al$ のモル比が10:8:1:1になるように秤量し、十分に混合した後、アルミナ坩堝中に入れて酸素雰囲気中で約15時間焼成し、室温まで空冷した。得られた焼成物をX線回折分析で調べたところ、層状結晶構造を有しており、所期の正極活物質であることが確認できた。

【0026】このようにして得られた正極活物質を使用し、次のようにしてリチウム二次電池を作製した。

【0027】合成した正極活物質を粉砕し、その粉砕物とグラファイトとポリビニリデンフルオライドとを重量比で、90:7:3の割合で秤量し、混合した。この混合粉体を、直径15mmの円形に加圧成型してペレットを得、これを減圧下120℃で12時間乾燥することにより正極を作製した。

【0028】一方、負極としては、厚さ1.85mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜いたものを作製した。非水電解液には、プロピレンカーボネート(PC)に $LiPF_6$ を1モル/リットルの割合で溶解したものを調製した。また、セパレータとしてポリプロピレン製微孔薄膜を用意した。

【0029】そして、これら正極、負極、電解液及びセパレータを用いて、図1に示したように、負極缶1にリチウムメタル製負極2を圧着し、一方、正極缶6に正極4を圧着し、両極の間にセパレータ3を配し、双方の電池缶をガasket 5を介して封じることによりコイン型電池(直径20mm、厚さ2.5mm)を作製した。

#### 【0030】実施例2

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトと三二酸化バナジウムとを、 $Li: Ni: Co: V$ のモル比が10:8:1.9:0.1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0031】実施例3

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトと酸化マンガンを、 $Li: Ni: Co: Mn$ のモル比が10:7:2:1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0032】実施例4

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コ

バルトと三二酸化鉄とを、 $Li: Ni: Co: Fe$ のモル比が10:7:1:2になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0033】実施例5

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コバルトと酸化銅とを、 $Li: Ni: Co: Cu$ のモル比が10:7:2.5:0.5になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0034】実施例6

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の硝酸リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトと酸化亜鉛とを、 $Li: Ni: Co: Zn$ のモル比が10:8:1.5:0.5になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0035】比較例1

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトとを、 $Li: Ni: Co$ のモル比が10:9:1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

#### 【0036】評価

実施例1～6及び比較例1で得られた電池のサイクル特性を評価するために、充放電サイクル試験を、充電電流1mA、充電電圧4.2V、放電電流1mA、放電終止電圧2.5Vという条件で行い、所定の充放電サイクルごとの容量保持率(%)を求めた。この結果を図2に示す。

【0037】また、各電池の自己放電特性を評価するために、4.2V充電状態で1週間室温で保存したときの放電容量の減少率を自己放電率として求めた。この結果を表1に示す。

#### 【0038】

【表1】

|      | 自己放電率 (%) |
|------|-----------|
| 実施例1 | 5.8       |
| 実施例2 | 6.5       |
| 実施例3 | 6.9       |
| 実施例4 | 5.7       |
| 実施例5 | 6.0       |
| 実施例6 | 7.2       |
| 比較例1 | 8.7       |

図2から、実施例の電池は比較例1の電池に対していずれもサイクル特性が向上していることがわかる。

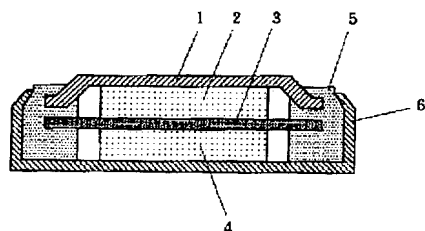
均作動電圧が3.5～4.0Vの間であり、比較例の電池と同様であった。したがって、実施例のように、リチウム、ニッケル及びコバルト含有複合酸化物のニッケル又はコバルトを特定の元素で置換した場合にも、置換しない場合と同様の動作電圧が得られることがわかる。

【0040】さらに、表1から、実施例の電池は自己放電特性も向上していることがわかる。

【0041】

【発明の効果】リチウム二次電池の正極活物質として本発明の正極活物質を使用すると、電池の自己放電特性や構造安定性等の保存特性やサイクル特性を向上させることが可能となる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で作製した電池の断面説明図である。

【図2】実施例及び比較例の電池のサイクル特性図である。

【符号の説明】

- 1 負極缶
- 2 リチウムメタル製負極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 ガスケット
- 6 正極缶

【図2】

